

SYNTHESE DE COPOLYMERES FLUORES EN MILIEU HYDROCARBONE

Publication number: FR2762000 (A1)

Publication date: 1998-10-16

Inventor(s): GORPART JEAN MARC; DESSAINT ANDRE; KALINKA CASIMIR; LINA MARIE JOSE; TEMBOU NZUDIE DENIS

Applicant(s): ATOCHEM ELF SA [FR]

Classification:




- international: C08F220/24; C14C9/00; D06M15/227; D06M15/263; D06M15/277; D06M15/356; C08F220/00; C14C9/00; D06M15/21; (IPC1-7): C08F220/24; C14C9/00; D06M15/51; C08F220/24; C08F220/26; C08F230/08; C08F220/24; C08F220/34

- European: C08F220/24; C14C9/00; D06M15/227; D06M15/263; D06M15/277; D06M15/356T




Application number: FR19970004337 19970409

Priority number(s): FR19970004337 19970409

Also published as:

 FR2762000 (B1)
 WO9845526 (A1)
 AU7053998 (A)

Cited documents:

 EP0609456 (A1)
 US5284902 (A)
 US4972037 (A)

Abstract of FR 2762000 (A1)

The invention relates to the synthesis of fluorinated copolymers, and is intended for use in the hydrophobic and oil repellent treatment of textiles and leather. It specifically concerns a fluorinated copolymer solution in a hydrocarbonic solvent with a solubility factor of between 7 and 8 (cal/cm³)^{1/2}; and a flash point equal to or higher than 55 DEG C. The copolymer is formed from a mixture of monomers comprising at least one fluorinated (meth)acrylate, at least one non-fluorinated lipophilic monomer, and at least one silicated monomer.

Data supplied from the *esp@cenet* database — Worldwide

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication :

2 762 000

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

(21) N° d'enregistrement national :

97 04337

(51) Int Cl⁶ : C 08 F 220/24, C 14 C 9/00, D 06 M 15/51 // (C 08 F 220/24, 230:08, 220:26) (C 08 F 220/24, 220:34)

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 09.04.97.

(30) Priorité :

(43) Date de mise à la disposition du public de la demande : 16.10.98 Bulletin 98/42.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du présent fascicule*

(60) Références à d'autres documents nationaux apparentés :

(71) Demandeur(s) : ELF ATOCHEM SA SOCIETE ANONYME — FR.

(72) Inventeur(s) : GORPART JEAN MARC, DESSAINT ANDRE, KALINKA CASIMIR, LINA MARIE JOSE et TEMBOU NZUDIE DENIS.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) :

(54) SYNTHÈSE DE COPOLYMERES FLUORES EN MILIEU HYDROCARBONE.

(57) L'invention concerne la synthèse de copolymères fluorés destinés au traitement hydrophobe et oléophobe des textiles et du cuir et a plus particulièrement pour objet une solution de copolymère fluoré dans un solvant hydrocarboné ayant un paramètre de solubilité compris entre 7 et 8 (cal/cm³)^{1/2} et un point d'éclair supérieur ou égal à 55°C. Le copolymère est formé à partir d'un mélange de monomères comprenant au moins un (méth) acrylate fluoré, au moins un monomère non fluoré lipophile et au moins un monomère silicié.

FR 2 762 000 - A1



DESCRIPTION

La présente invention concerne le domaine des copolymères fluorés et a plus particulièrement pour objet la synthèse de copolymères fluorés en milieu hydro-carboné.

Les produits fluorés destinés au traitement hydrophobe et oléophobe des textiles et du cuir peuvent être appliqués sous différentes formes, en particulier lors du nettoyage à sec des substrats ou sous forme d'aérosol imperméabilisant. Dans tous les cas, ils doivent être parfaitement solubles dans les solvants utilisés.

Pour le nettoyage à sec, il existe deux grandes classes de solvants. La première, très utilisée, est celle des solvants halogénés et notamment chlorés comme le perchloroéthylène ; dans cette catégorie sont également utilisés, mais de manière plus ponctuelle, des solvants hydrochlorofluorés comme le 1,1-dichloro-1-fluoro-éthane (HCFC 141b). Ainsi, les brevets US 4 366 300 et US 3 341 497 décrivent des compositions fluorées utilisées pour le traitement hydrophobe et oléophobe et présentées dans des solvants chlorés comme le trichloroéthylène, le perchloroéthylène et le 1,1,1-trichloroéthane. De même, la demande de brevet WO 95/11949 propose des agents fluorés déperlants oléophobes et hydrophobes, utilisés en nettoyage à sec et synthétisés dans un solvant du type hydrochlorofluorocarbure ou hydrofluorocarbure. Cependant, la plupart de ces solvants ont un effet négatif sur la couche d'ozone et de récentes décisions, prises à l'échelle mondiale en vue de protéger cette couche d'ozone, interdisent déjà la fabrication de solvants tels que le 1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroéthane (CFC 113) et le 1,1,1-trichloroéthane.

Une seconde classe de solvants utilisables pour le nettoyage à sec est constituée par les solvants pétroliers ou hydrocarbures. Historiquement, le white spirit a été utilisé durant de nombreuses années jusqu'au milieu des années 1960 où il a été progressivement remplacé par le perchloroéthylène ; parmi les inconvénients liés au white spirit, on peut mentionner son inflammabilité marquée avec un point d'éclair de 38°C. Les hydrocarbures aujourd'hui disponibles pour le nettoyage à sec se caractérisent par une moindre inflammabilité et également par une teneur en composés aromatiques plus faible permettant d'éviter les odeurs résiduelles sur les vêtements. Ces hydrocarbures, dont le nombre d'atomes de carbone est généralement compris entre 10 et 15, sont tous des liquides inflammables de deuxième catégorie avec un point d'éclair supérieur ou égal à 55°C ; leur structure chimique est variable puisque des n-paraffines (squelettes moléculaires linéaires), des isoparaffines (squelettes moléculaires ramifiés) et des paraffines désaromatisées (squelettes moléculaires ramifiés et cycliques) peuvent être utilisées.

Sur le plan du nettoyage à sec, le pouvoir nettoyant de ces hydrocarbures et leur agressivité sont du même niveau que ceux du CFC 113 et inférieurs à ceux du perchloréthylène. Ces propriétés permettent leur utilisation sur les structures textiles délicates et les cuirs. Cependant, très peu de produits fluorés déperlants oléophobes et hydrophobes ont été proposés dans de tels solvants ; la difficulté essentielle d'utilisation des hydrocarbures pour la synthèse de produits fluorés tient à leur faible pouvoir de solubilisation de tels produits. Ainsi, dans le cas d'un copolymère fluoré, toute augmentation de la proportion relative de monomère perfluoroalkylé s'oppose généralement à l'obtention de compositions présentant un intérêt pratique car elle tend à s'accompagner d'une dégradation de stabilité au stockage avec, principalement, formation de dépôts. D'autre part, même si elle peut améliorer la stabilité, une augmentation de la proportion relative de monomères exempts de fluor, se fait le plus souvent au détriment des performances hydrophobes et oléophobes. On peut mentionner également que l'emploi de monomères comportant ou non des groupements polaires susceptibles d'améliorer l'adsorption du polymère sur le substrat à traiter ou de permettre des réactions chimiques après application sur le support (réticulation par exemple) est problématique et se fait généralement au détriment de la stabilité au stockage de la composition finale.

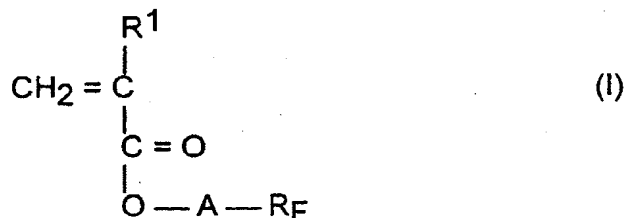
La difficulté liée au choix des hydrocarbures comme solvant peut être contournée en utilisant pour la synthèse un mélange de solvant polaire et d'hydrocarbure, comme cela est proposé dans les demandes de brevets JP 6 240 238 et JP 6 248 257. Bien que ces deux demandes de brevet prévoient la possibilité d'utiliser seul un solvant hydrocarboné tel que le décane, l'undécane ou le dodécane, elles préfèrent utiliser un mélange d'un tel solvant avec au moins 10 % en poids d'un solvant polaire. De même, le brevet US 5 284 902 revendique la préparation d'un copolymère fluoré dans un mélange de solvants dont l'un est polaire, suivie d'une dilution dans un solvant hydrocarboné.

Cependant, l'introduction d'un second solvant dans la composition entraîne une complication lors du nettoyage à sec. Le solvant polaire peut en particulier devenir une source de pollution à l'intérieur de la machine de nettoyage à sec. D'autre part, il est plus agressif que l'hydrocarbure et peut endommager les textiles fragiles.

Il a maintenant été trouvé de nouveaux copolymères fluorés qu'il est possible de synthétiser en solution dans un solvant hydrocarboné utilisé seul (c'est-à-dire sans avoir recours à l'emploi d'un co-solvant polaire) et qui, après application sur le support, sont réticulables, ce qui permet d'assurer le maintien des propriétés d'hydrophobie et d'oléophobie du support après lavage en machine ou nettoyage à sec.

L'invention a donc pour objet une solution de copolymère fluoré dans un solvant hydrocarboné, caractérisée en ce que ledit solvant présente un paramètre de solubilité compris entre 7 et 8 (cal/cm³)^{1/2} et un point d'éclair supérieur ou égal à 55°C et en ce que le copolymère fluoré est constitué de motifs provenant d'un

mélange de monomères comprenant en poids :
 (a) 20 à 89 %, de préférence 30 à 70 %, d'un ou plusieurs monomères fluorés répondant à la formule générale :



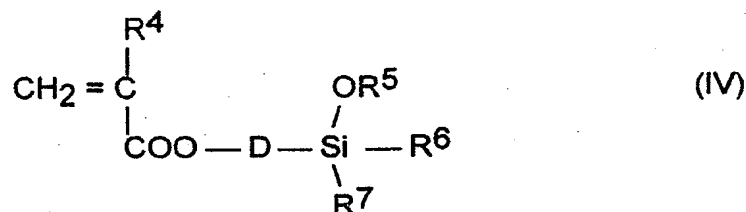
dans laquelle R_F représente un radical perfluoroalkyle, linéaire ou ramifié, contenant 2 à 20 atomes de carbone (de préférence 4 à 16), A représente un enchaînement bivalent lié à O par un atome de carbone et pouvant comporter un ou plusieurs atomes d'oxygène, de soufre et/ou d'azote, et R¹ représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle ;

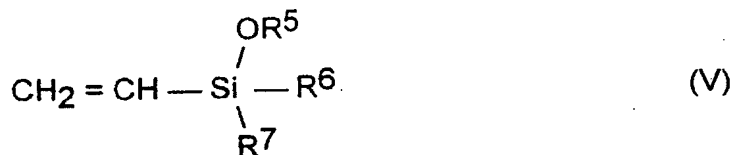
(b) 10 à 79 %, de préférence 20 à 60 %, d'un ou plusieurs monomères non fluorés lipophiles choisis parmi les composés de formules générales (II) et (III) :



dans lesquelles R² représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle, B est absent ou représente un enchaînement bivalent pouvant comporter un ou plusieurs atomes d'oxygène et/ou d'azote, et R³ représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, contenant de 8 à 36 atomes de carbone (de préférence 12 à 24) ;

(c) 1 à 20 %, de préférence 1,5 à 10 %, d'un ou plusieurs monomères siliciés choisis parmi les composés de formules générales (IV) et (V) :

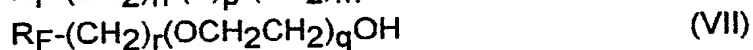
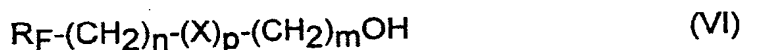




dans lesquelles R^4 représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle, D représente un enchaînement bivalent pouvant comporter un ou plusieurs atomes d'oxygène, d'azote et/ou de soufre, R^5 représente un radical alkyle contenant de 1 à 4 atomes de carbone, R^6 et R^7 , identiques ou différents, représentent chacun un radical alkyle ou alcoxy contenant de 1 à 4 atomes de carbone ; et

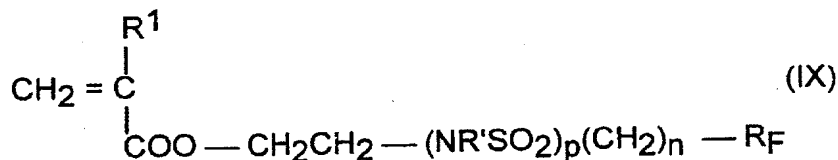
(d) jusqu'à 30 %, de préférence 2 à 15 %, d'un ou plusieurs monomères quelconques autres que les monomères de formules I, II, III, IV et V.

Les monomères fluorés de formule (I) sont choisis préférentiellement parmi les acrylates et méthacrylates des alcools fluorés de formules (VI) à (VIII) :



dans lesquelles R_F a la même signification que dans la formule (I), X représente un atome d'oxygène ou de soufre ou un groupe COO , SO_2 , CONR ou SO_2NR , R représentant un radical alkyle contenant 1 à 4 atomes de carbone, n représente un nombre entier allant de 0 à 20 (de préférence 0 à 2) mais différent de 0 si X est un atome d'oxygène ou de soufre, p est égal à 0 ou 1, les symboles m, q et r, identiques ou différents, représentent chacun un nombre entier allant de 1 à 20 (de préférence égal à 1 ou 2).

Des monomères fluorés de formule (I) particulièrement intéressants dans le cadre de l'invention sont ceux répondant à la formule générale :



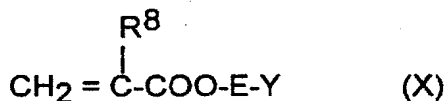
dans laquelle R_F et R^1 ont la même signification que dans la formule (I), R' représente un radical méthyle ou éthyle, p est égal à 0 ou 1, et n est égal à 0 ou 2.

Les monomères de formule (II) ou (III) possèdent une chaîne alkyle suffisamment lipophile pour assurer une parfaite solubilité du copolymère final dans les hydrocarbures utilisés pour la synthèse. A titre d'exemples non limitatifs de monomères (II), on peut citer l'acrylate ou le méthacrylate de 2-éthyl-hexyle, l'acrylate ou le méthacrylate d'octyle ou d'isooctyle, l'acrylate ou le méthacrylate de nonyle, l'acrylate ou le

méthacrylate de lauryle, l'acrylate ou le méthacrylate de stéaryle, l'acrylate ou le méthacrylate d'arachidyle et l'acrylate ou le méthacrylate de béhényle. Les monomères de formule (III) sont avantageusement choisis parmi les esters alkylvinyliques (B étant un pont -O-CO-), les esters alkylallyliques (B étant un pont -CH₂-O-CO-), et les éthers alkylvinyliques (B=O). A titre d'exemples non limitatifs, on peut citer le stéarate de vinyle, l'hexadécylvinyléther, le dodécylvinyléther et l'octadécylvinyléther.

Comme exemples de monomères de formule (IV), on peut citer le [3-(méthacryloyloxy)propyl] diméthyléthoxysilane et surtout le [3-(méthacryloyloxy)propyl] triméthoxysilane. Comme exemple de monomères (V), on peut mentionner le triéthoxyvinylsilane.

Le ou les monomères (d) peuvent être de structure très variable, mais sont de préférence choisis parmi les acrylates et méthacrylates de formule (X) :



dans laquelle R⁸ représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle, E représente un radical alkylène contenant 2 à 4 atomes de carbone et Y représente un groupe OH ou NR⁹R¹⁰, R⁹ représentant un radical alkyle contenant 1 à 4 atomes de carbone et R¹⁰ un atome d'hydrogène ou un radical alkyle contenant 1 à 4 atomes de carbone. Comme exemples de tels monomères, on peut citer plus particulièrement l'acrylate et le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle et le méthacrylate de N-tertiobutylaminoéthyle.

Les produits selon l'invention sont préparés selon un procédé batch ou semi-continu par copolymérisation radicalaire des différents monomères en solution dans un solvant hydrocarboné ou dans un mélange de solvants hydrocarbonés ayant un paramètre de solubilité compris entre 7 et 8 (cal/cm³)^{1/2} et un point d'éclair supérieur ou égal à 55°C. Ces solvants peuvent être des n-paraffines, des isoparaffines ou des paraffines désaromatisées dont le nombre de carbone est compris entre 10 et 15. Les isoparaffines sont préférées.

La concentration totale des monomères et, par suite, celle de copolymère fluoré dans la solution finale peut varier de 5 à 60 % en poids et, de préférence, de 20 à 50 %. On effectue la polymérisation en présence d'amorceur(s) qu'on utilise à raison de 0,1 à 4 %, et, de préférence, 0,5 à 2 % par rapport au poids total des monomères engagés. Comme amorceurs, on peut utiliser des peroxydes tels que le peroxyde de benzoyle, le peroxyde de lauroyle, le peroxyde de succinyle et le perpi-valate de tertibutyle, ou des composés diazoïques tels que l'azo-2,2'-bis-isobuty-

ronitrile, l'azo-4,4'-bis-(cyano-4-pentanoïque) et l'azodicarbonamide. On peut également opérer en présence de rayonnements UV et de photo-initiateurs tels que la benzophénone, la méthyl-2-anthraquinone ou le chloro-2-thioxanthone. La longueur des chaînes polymères peut, si on le désire, être réglée à l'aide d'agents de transfert de chaînes tels que les alkylmercaptans, le tétrachlorure de carbone ou le triphénylméthane, utilisés à raison de 0,05 à 1 % par rapport au poids total de monomères. La température de réaction peut varier dans de larges limites, allant de la température ambiante jusqu'au point d'ébullition du mélange de réaction. Préférentiellement, on opère entre 60 et 95°C.

Les solutions de copolymères fluorés selon l'invention sont plus particulièrement destinées au traitement hydrophobe et oléophobe des textiles et des cuirs, et peuvent être appliquées directement dans la machine de nettoyage à sec. Elles peuvent également être utilisées, sur les mêmes substrats, hors des machines de nettoyage à sec, sous forme d'aérosol imperméabilisant, par pulvérisation ou par imprégnation dans un bain.

Les solutions de copolymères selon l'invention peuvent aussi être appliquées avec profit sur d'autres supports, notamment sur les matériaux de construction comme le béton, les pierres, les carrelages, les briques. Dans ce cas, l'application se fait dans les conditions bien connues de l'homme de l'art : à la brosse, au rouleau, par pulvérisation.....

Pour les applications hors nettoyages à sec, les produits peuvent être dilués dans tout solvant ou mélange de solvants compatible avec le solvant de synthèse. Dans tous les cas, il est possible, pour obtenir un effet particulier ou une meilleure fixation, d'associer avantageusement les copolymères fluorés selon l'invention à certains adjuvants (polymères, produits réticulants, catalyseurs). On peut citer par exemple les extendeurs hydrophobes comportant des groupements aziridines ou anhydrides. Au moment de l'application, la concentration des copolymères fluorés selon l'invention est comprise généralement entre 0,5 et 5 % et de préférence entre 1 et 3 %. Les quantités de solution appliquées dépendent du substrat à traiter ; elles peuvent varier entre 20 et 2000 g/m².

Après application, les substrats traités sont généralement séchés à température ambiante. Ils peuvent être également séchés en chauffant. Les articles traités présentent de bonnes propriétés hydrophobes et oléophobes qui peuvent être évaluées par les tests applicatifs suivants :

Tests d'oléophobie

L'oléophobie est mesurée suivant le test décrit dans la norme "AATCC Technical Manuel", Test Method 118 (1985) qui évalue la non-mouillabilité du substrat par une série de liquides huileux dont les tensions superficielles sont de plus en plus faibles. La cotation du substrat traité est définie comme la valeur maximale du liquide test qui ne mouille pas le support après un temps de contact de 30 secondes. Les liquides tests employés dans l'évaluation sont répertoriés dans le tableau suivant :

Cotation	Liquides-tests pour mesurer l'oléophobie	Tension superficielle à 25°C (mN/m)
1	Nujol	31,5
2	Nujol/n-hexadécane (65/35 en volume)	29,6
3	n-hexadécane	27,3
4	n-tétradécane	26,4
5	n-dodécane	24,7
6	n-décane	23,5
7	n-octane	21,4
8	n-heptane	19,8

Tests d'hydrophobie

L'effet hydrophobe est mesuré à l'aide de solutions-test numérotées de 1 à 10 et constituées par des mélanges eau/isopropanol dans les proportions pondérales suivantes :

Solutions-test	Eau	Isopropanol
1	90	10
2	80	20
3	70	30
4	60	40
5	50	50
6	40	60
7	30	70
8	20	80
9	10	90
10	0	100

Le test consiste à déposer sur les substrats traités des gouttes de ces mélanges, puis à observer l'effet produit. On cote en donnant pour valeur le numéro correspondant à la solution qui contient le plus fort pourcentage d'isopropanol et qui n'a pas pénétré ou mouillé le substrat après 30 secondes de contact.

5 **Tests de résistance à l'eau (spray test)**

Ce test, décrit dans la norme "AATCC Technical Manuel", Test Method 22 (1985), permet d'évaluer la résistance au mouillage des tissus traités. On verse d'une hauteur de 15 cm, par l'intermédiaire d'un entonnoir terminé par une pomme d'arrosage en aluminium, 250 ml d'eau sur l'échantillon de tissu tendu sur un cadre de diamètre 15,2 cm et incliné à 45°C. Lorsque toute l'eau est déversée, on tapote le cadre sur une surface dure pour retirer l'eau en excès et on note visuellement le niveau de mouillage par rapport à une série de 6 valeurs indiquées sur une référence photographique publiée dans la norme. Le tableau suivant indique la cotation du test en fonction du niveau de mouillage :

15

Cotation	Niveau de mouillage
0	mouillage complet de tout l'échantillon
50	mouillage complet du centre de l'échantillon
70	mouillage partiel de tout l'échantillon
80	mouillage localisé sur certains points isolés
90	très faible mouillage sur quelques points isolés
100	aucun mouillage de l'échantillon

Les tests applicatifs peuvent également être répétés après lavage(s) en machine ou nettoyage à sec des articles traités, notamment dans le cas des textiles. Les lavages en machine à 40°C sont réalisés selon le cycle 6A décrit dans la norme NF G 07-136 (1994). Les tissus sont ensuite séchés dans un sèche linge à une température de l'ordre de 55°C.

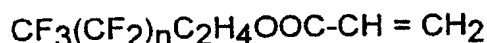
Les nettoyages à sec sont menés de la manière suivante : les textiles traités sont plongés pendant une demi-heure dans du perchloroéthylène ou dans une isoparaffine, puis égouttés en position verticale et séchés à température ambiante pendant 48 heures.

EXEMPLES

Les exemples suivants, dans lesquels les parties sont exprimées en poids, sauf mention contraire, illustrent l'invention sans la limiter.

EXEMPLE 1

Dans un réacteur de 1000 parties en volume, équipé d'un agitateur, d'un thermomètre, d'un réfrigérant à reflux, d'une arrivée d'azote et d'un dispositif de chauffage, on introduit 220 parties d'une isoparaffine (ISOPAR H de la Société
5 EXXON Chemical), ayant un point d'ébullition de l'ordre de 180°C, un point d'éclair de 58°C et un paramètre de solubilité de $7,3 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$, 75 parties de méthacrylate de stéaryle, 14,4 parties de méthacrylate de 2-hydroxyéthyle, 6 parties de [3-(méthacryloyloxy)propyl] triméthoxysilane et 110 parties d'un mélange d'acrylates d'alcools fluorés de formule :



où n est égal à 5, 7, 9, 11, 13, dans des rapports en poids moyens et respectifs de
1/63/25/9/3.

15 On chauffe à 80°C sous atmosphère d'azote et on introduit 2,4 parties d'azo-2,2'-bis-isobutyronitrile en suspension dans 86 parties d'ISOPAR H. On laisse la réaction s'effectuer pendant 4 heures, puis on introduit 0,5 partie d'azo-2,2'-bis-isobutyronitrile et on maintient le milieu réactionnel pendant une heure à 80°C. On dilue ensuite le mélange réactionnel avec 160 parties d'ISOPAR H, puis on laisse
20 refroidir le produit. On obtient une solution limpide (S1) comprenant 30 % en poids de copolymère selon l'invention.

EXEMPLE 2

On procède de la même manière que dans l'exemple 1, mais sans addition
25 de méthacrylate de 2-hydroxyéthyle. On obtient une solution limpide (S2) comprenant 29,1 % en poids de copolymère selon l'invention.

EXEMPLE 3

On procède de la même manière que dans l'exemple 1, mais en remplaçant
30 le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle par le même poids de méthacrylate de diméthylaminoéthyle. On obtient une solution limpide (S3) comprenant 30 % en poids de copolymère selon l'invention.

EXEMPLE 4 (Comparatif)

35 On procède de la même manière que dans l'exemple 1, mais sans addition de [3-(méthacryloyloxy)propyl] triméthoxysilane. On obtient une solution limpide (Sa) comprenant 30 % en poids d'un copolymère non conforme à l'invention.

EXEMPLE 5

On dilue les solutions (S1), (S2), (S3) et (Sa) avec de l'Isopar H jusqu'à une concentration massique de 2 % en copolymère. Les solutions obtenues sont appliquées par pulvérisation sur du coton à un taux de l'ordre de 50 g/m². Les tissus traités sont ensuite séchés à température ambiante pendant 48 heures, puis soumis aux tests applicatifs avant et après un lavage en machine. Les tableaux suivants réunissent les résultats obtenus.

– *résultats avant lavage :*

Solution	Spray Test	Hydrophobie	Oléophobie
S1	80	10	5
S2	70-80	8	4
S3	70-80	8	4
Sa	80	8	4

– *résultats après un lavage :*

Solution	Spray Test	Hydrophobie	Oléophobie
S1	50	8	4
S2	50	6	1
S3	50	3	1
Sa	0	2	0

L'examen des tableaux ci-dessus montre que, si la présence du [3-(méthacryloyloxy)propyl] triméthoxysilane influence peu les résultats applicatifs avant lavage, elle est par contre déterminante pour améliorer la pérennité du traitement fluoré soumis à un lavage en machine.

EXEMPLE 6

On dilue la solution (S1) avec de l'acétate d'isopropyle ou de l'heptane jusqu'à une concentration massique de 1 % en copolymère. Les solutions obtenues sont appliquées par pulvérisation sur du cuir d'agneau (stain de la Société Desprat) à un taux de l'ordre de 100 g/m². Les cuirs traités sont séchés à température ambiante pendant 48 heures, puis soumis aux tests applicatifs.

Solvant	Hydrophobie	Oléophobie
Acétate d'isopropyle	9	6
Heptane	9	5

EXEMPLE 7

On dilue les solutions (S1) et (Sa) avec du perchloréthylène jusqu'à une concentration massique de 2 % en copolymère. Les solutions obtenues sont appliquées par pulvérisation sur du coton à un taux de l'ordre de 50 g/m². Les tissus traités sont ensuite séchés à température ambiante pendant 48 heures, puis soumis aux tests applicatifs avant et après un nettoyage à sec dans le perchloréthylène. Les tableaux suivants réunissent les résultats obtenus.

– *résultats avant nettoyage à sec :*

Solution	Spray Test	Hydrophobie	Oléophobie
S1	70	10	6
Sa	50-70	8	5

– *résultats après nettoyage à sec :*

Solution	Spray Test	Hydrophobie	Oléophobie
S1	70	10	5
Sa	50	3	0

L'examen des tableaux ci-dessus montre que la présence du [3-(méthacryloyloxy)propyl] triméthoxysilane est déterminante pour améliorer la pérennité du traitement fluoré soumis à un nettoyage à sec avec le perchloréthylène.

EXEMPLE 8

On dilue les solutions (S1) et (Sa) avec de l'Isopar H jusqu'à une concentration massique de 2 % en copolymère. Les solutions obtenues sont appliquées par pulvérisation sur du polyester à un taux de l'ordre de 50 g/m². Les tissus traités sont ensuite séchés à température ambiante pendant 48 heures, puis soumis aux tests applicatifs avant et après un nettoyage à sec dans l'Isopar H. Les tableaux suivants réunissent les résultats obtenus.

– *résultats avant nettoyage à sec :*

Solution	Spray Test	Hydrophobie	Oléophobie
S1	80	10	6
Sa	80	8	5

– *résultats après nettoyage à sec :*

Solution	Spray Test	Hydrophobie	Oléophobie
S1	70-80	8	5
Sa	70	5	3

REVENDEICATIONS

1. Solution de copolymère fluoré dans un solvant hydrocarboné, caractérisée en ce que ledit solvant présente un paramètre de solubilité compris entre 7 et 8 (cal/cm³)^{1/2} et un point d'éclair supérieur ou égal à 55°C et en ce que le copolymère fluoré est constitué de motifs provenant d'un mélange de monomères comprenant en poids :

(a) 20 à 89 % d'un ou plusieurs monomères fluorés répondant à la formule générale :



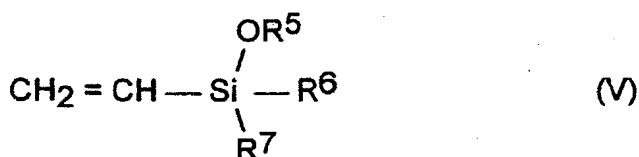
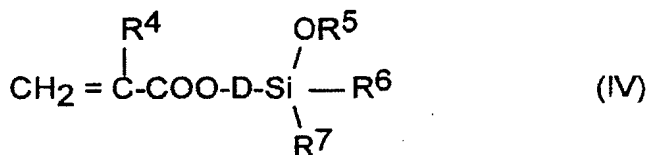
dans laquelle R_F représente un radical perfluoroalkyle, linéaire ou ramifié, contenant 2 à 20 atomes de carbone, A représente un enchaînement bivalent lié à O par un atome de carbone et pouvant comporter un ou plusieurs atomes d'oxygène, de soufre et/ou d'azote, et R¹ représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle ;

(b) 10 à 79 % d'un ou plusieurs monomères non fluorés lipophiles choisis parmi les composés de formules générales :



dans lesquelles R² représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle, B est absent ou représente un enchaînement bivalent pouvant comporter un ou plusieurs atomes d'oxygène et/ou d'azote, et R³ représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, contenant de 8 à 36 atomes de carbone ;

(c) 1 à 20 % d'un ou plusieurs monomères siliciés choisis parmi les composés de formules générales :



dans lesquelles R^4 représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle, D représente un enchaînement bivalent pouvant comporter un ou plusieurs atomes d'oxygène, d'azote et/ou de soufre, R^5 représente un radical alkyle contenant de 1 à 4 atomes de carbone, R^6 et R^7 , identiques ou différents, représentent chacun un radical alkyle ou alcoxy contenant de 1 à 4 atomes de carbone ; et

(d) jusqu'à 30 % d'un ou plusieurs monomères quelconques autres que les monomères de formules I, II, III, IV et V.

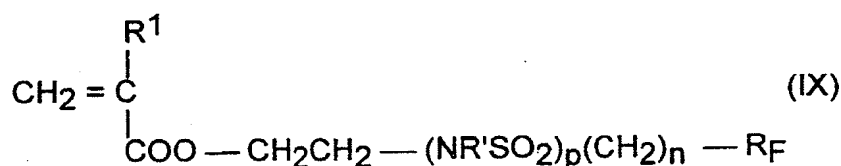
2. Solution selon la revendication 1 dans laquelle le solvant hydrocarboné est une paraffine ou un mélange de paraffines contenant de 10 à 15 atomes de carbone, de préférence une isoparaffine ou un mélange d'isoparaffines.

3. Solution selon la revendication 1 ou 2 dans laquelle le copolymère résulte de la polymérisation d'un mélange de monomères comprenant :

- 30 à 70 % de monomère(s) de formule (I),
- 20 à 60 % de monomère(s) de formule (II) ou (III),
- 1,5 à 10 % de monomère(s) de formule (IV) ou (V), et
- 2 à 15 % de monomère(s) autre(s) que ceux de formule I, II, III, IV et V.

4. Solution selon l'une des revendications 1 à 3 dans laquelle le radical R_F contient de 4 à 16 atomes de carbone et R^3 contient de 12 à 24 atomes de carbone.

5. Solution selon l'une des revendications 1 à 4 dans laquelle le(s) monomère(s) de formule (I) répond(ent) à la formule générale :



dans laquelle R' est un radical méthyle ou éthyle, p est égal à 0 ou 1, et n est égal à 0 ou 2.

6. Solution selon l'une des revendications 1 à 5 dans laquelle le ou les monomères de formule (II) sont choisis parmi les acrylates et méthacrylates de 2-éthylhexyle, octyle, isooctyle, nonyle, lauryle, stéaryle, arachidyle et béhényle.

7. Solution selon l'une des revendications 1 à 5 dans laquelle le ou les monomères de formule (III) sont choisis parmi l'hexadécylvinyléther, le dodécylvinyléther et l'octadécylvinyléther.

5 **8.** Solution selon l'une des revendications 1 à 7 dans laquelle le monomère de formule (IV) est le [3-(méthacryloyloxy)propyl]-triméthoxysilane.

10 **9.** Solution selon l'une des revendications 1 à 8 dans laquelle le monomère (d) est l'acrylate ou le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle ou le méthacrylate de N-tertiobutylaminoéthyle.

10. Solution selon l'une des revendications 1 à 9 contenant 5 à 60 % en poids de copolymère fluoré, de préférence 20 à 50 %.

15 **11.** Utilisation d'une solution selon l'une des revendications 1 à 10 pour le traitement hydrophobe et oléophobe des textiles, des cuirs et autres supports.

2762000

REPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL

de la

PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIREétabli sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la rechercheN° d'enregistrement
national

FA 541496

FR 9704337

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	EP 0 609 456 A (DAIKIN IND. LTD.) * page 3, ligne 56 - page 3, ligne 58; revendications 1,2 * * page 4, ligne 25 - page 4, ligne 31 *	1-11
A	US 5 284 902 A (C. HUBER)	
A	US 4 972 037 A (J. GARBE)	
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
		C08F D06M
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
13 novembre 1997		Cauwenberg, C
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>		

1

EPO FORM 1503 (03.92) (P04C13)